

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-202022

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl.

C07D317/36
B01J 31/02
B01J 31/12
// C07B 61/00

(21)Application number : 04-237446

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 04.09.1992

(72)Inventor : KONERIA PITSUTSUHAATO
RORANTO FUROME
GERUWARUTO EFU GURAHE
ATOUAA RAHOBIKUTSU

(30)Priority

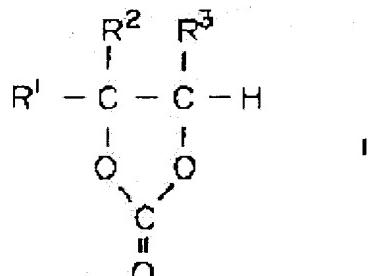
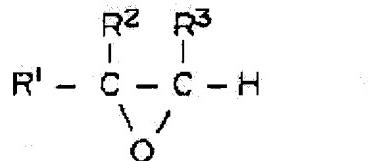
Priority number : 91 4129753 Priority date : 04.09.1991 Priority country : DE

(54) PREPARATION OF CYCLOCARBONATE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cyclocarbonate compound in a short time in a good yield by reacting an epoxy compound with carbon dioxide in the presence of a catalyst in a reaction solvent.

CONSTITUTION: An epoxide compound of formula I (R1 to R3 are H, saturated or unsaturated aliphatic, alicyclic, aromatic or aromatic aliphatic hydrocarbon residue, heterocyclic residue, etheric residue or ester residue which may be substituted) is reacted with carbon dioxide in the presence of a catalyst such as a nitrogen-containing compound, phosphane, phosphorane and quaternary ammonium compound in a reactive solvent (e.g. ethylene carbonate or propylene carbonate) at a temperature of 60–140° C, preferably 80–120° C, under a pressure of 1–10bar, preferably 1–3bar, to obtain a compound of formula II. Even a temperature-sensitive compound or a steric hindrance compound can be converted into the cyclocarbonate without causing a side reaction.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-202022

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 D 317/36				
B 01 J 31/02	1 0 2 X	7821-4G		
31/12	X	7821-4G		
// C 07 B 61/00	3 0 0			

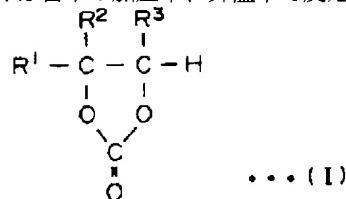
審査請求 未請求 請求項の数13(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-237446	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成4年(1992)9月4日	(72)発明者	コネリア・ピツハート ドイツ連邦共和国・D-1000・ベルリン・ 37・ヒルシュホルナ・ヴェグ・28
(31)優先権主張番号	P 41 29 753.9	(72)発明者	ロラント・フロメ ドイツ連邦共和国・D-1000・ベルリン・ 21・ウィルスナッカ・ストラッセ・31
(32)優先日	1991年9月4日	(72)発明者	ゲルワルト・エフ・グラヘ ドイツ連邦共和国・D-1000・ベルリン・ 33・ライヒハートストラッセ・13
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)	(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シクロカーボネート化合物の製造方法

(57)【要約】

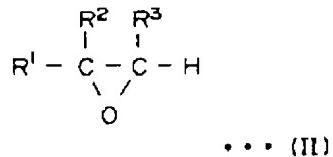
【構成】 下記一般式 (II) で表わされるエポキシド化合物と二酸化炭素とを、反応性溶媒および一種以上の触媒の存在下、常圧もしくは若干の加圧下、昇温下で反応*



(一般式 (I) および (II) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ、水素原子、もしくは置換されているかまたは置換されていない飽和または不飽和の脂肪族、脂環式、芳香族、または芳香脂肪族の炭化水素残基、複素環残基、エーテル残基、またはエステル残基のいずれかであって、炭素数 20 以下の基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 は

* させて、下記一般式 (I) で表されるシクロカーボネート化合物を製造する。

【化1】



互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。)

【効果】 比較的低温下で、また常圧もしくは若干の加圧下で反応を行って、比較的短時間で高収率を得ることができる。温度に敏感な化合物や立体障害化合物でも副反応を起こすことなく、シクロカーボネートに変換することができる。

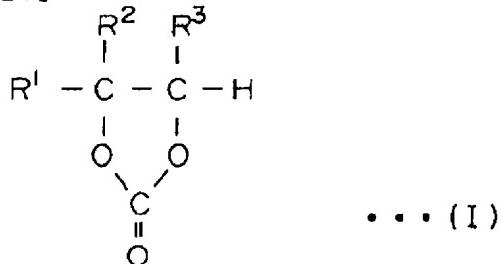
1

【特許請求の範囲】

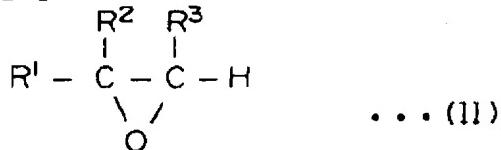
【請求項1】 下記一般式(I)で表されるシクロカーボネート化合物の製造方法であって、

下記一般式(II)で表わされるエポキシド化合物と二酸化炭素とを、反応性溶媒および一種以上の触媒の存在下、常圧もしくは若干の加圧下、昇温下で反応させることを特徴とするシクロカーボネート化合物の製造方法。

【化1】



【化2】



10

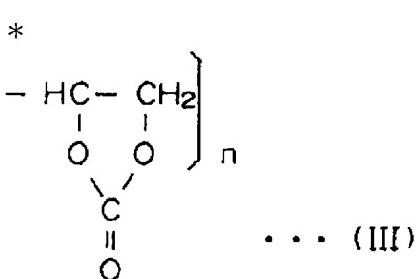
20

* (一般式(I)および(II)において、R¹、R²、R³はそれぞれ、水素原子、もしくは置換されているかまたは置換されていない飽和または不飽和の脂肪族、脂環式芳香族、または芳香脂肪族の炭化水素残基、複素環残基、エーテル残基、またはエステル残基のいずれかであって、炭素数20以下の基を表す。R¹、R²、R³は互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。)

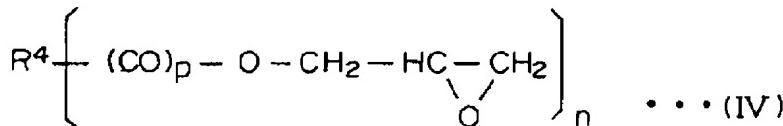
【請求項2】 下記一般式(III)で表されるシクロカーボネート化合物の製造方法であって、

下記一般式(IV)で表わされるエポキシド化合物と二酸化炭素とを、反応性溶媒および一種以上の触媒の存在下、常圧もしくは若干の加圧下、昇温下で反応させることを特徴とするシクロカーボネート化合物の製造方法。

【化3】



【化4】



(一般式(III)および(IV)において、R⁴は、水素原子、もしくは1価、2価、3価あるいは4価の飽和または不飽和の脂環式、芳香族、または芳香脂肪族の炭化水素残基、複素環残基、エーテル残基、またはエステル残基のいずれかであって、炭素数20以下の基を表す。nは、1、2、3、4のいずれかであり、pは、0、1のいずれかである。)

40

【請求項3】 下記一般式(V)で表されるシクロカーボネート化合物の製造方法であって、

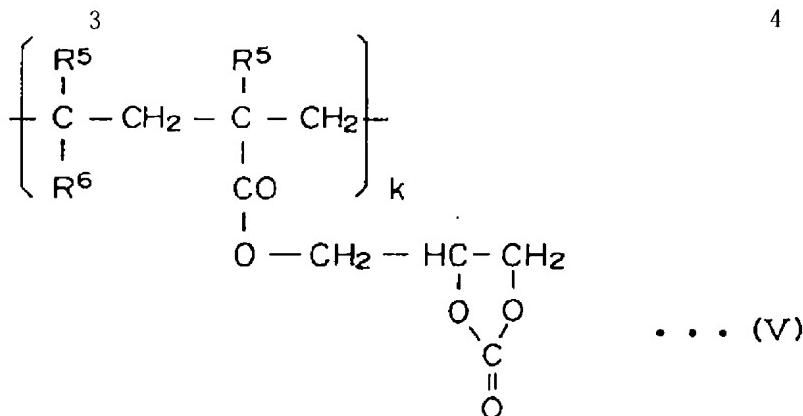
下記一般式(VI)で表わされるエポキシド化合物と二酸化炭素とを、反応性溶媒および一種以上の触媒の存在下、常圧もしくは若干の加圧下、昇温下で反応させることを特徴とするシクロカーボネート化合物の製造方法。

【化5】

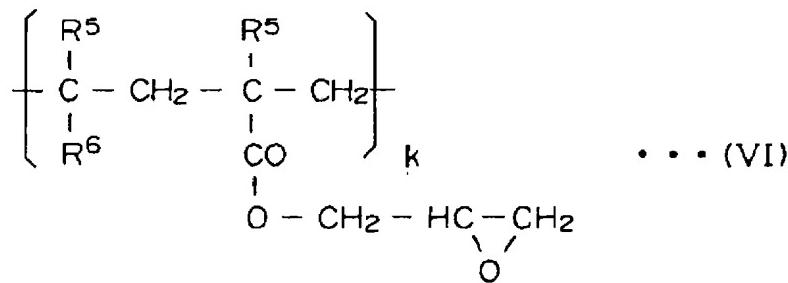
(3)

特開平5-202022

4



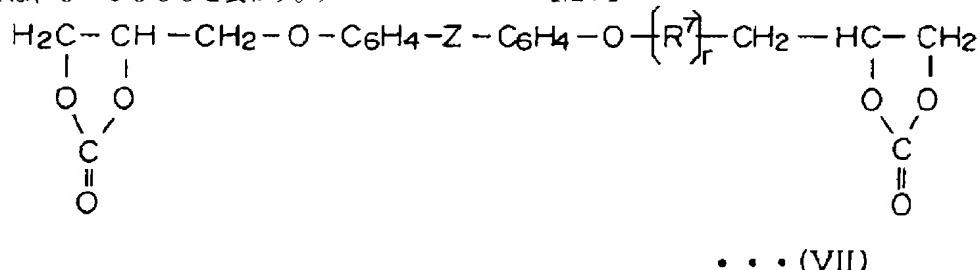
【化6】



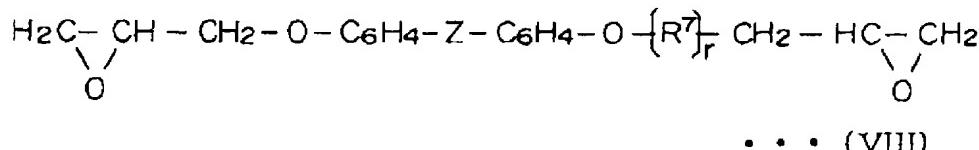
(一般式 (V) および (VI) において、R⁵ は、水素原子、もしくは置換されているかまたは置換されていない炭素数 18 以下のアルキル残基のいずれかを表わし、R⁶ は、COOR⁵、CN、COOC_nH_{2n}-N(R⁵)₂、COOC_nH_{2n}OH、CONH₂ あるいは置換されてもよいフェニル基のいずれかを表わし、m は、2~6 を表わし、k は、5~1000 を表わす。)

* 【請求項 4】 下記一般式 (VII) で表されるシクロカーボネート化合物の製造方法であって、下記一般式 (VIII) で表わされるエポキシド化合物と二酸化炭素とを、反応性溶媒および一種以上の触媒の存在下、常圧もしくは若干の加圧下、昇温下で反応させることを特徴とするシクロカーボネート化合物の製造方法。

【化7】



【化8】



(一般式 (VII) および (VIII) 中、Z は、CH₂、または C(R⁵)₂ のいずれかを表わし、R⁵ は、水素原子、もしくは置換されているかまたは置換されていない炭素数 18 以下のアルキル基のいずれかを表わし、R⁷ は、CH₂-CH(OH)-CH²-O-C⁶H⁴-Z-C⁶H⁴

-O を表わし、r は、0~20 を表わす。)

【請求項 5】 反応性溶媒として脂肪族 2-オキソ-1,3-ジオキソランを使用することを特徴とする請求項 1~4 のいずれかに記載のシクロカーボネート化合物の製造方法。

【請求項6】 反応性溶媒としてエチレンカーボネート、またはプロピレンカーボネート、もしくはそれらの混合物を使用することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のシクロカーボネート化合物の製造方法。

【請求項7】 反応性溶媒の使用量がエポキシド成分に対して、5～500重量%、好ましくは10～200重量%、さらに好ましくは40～140重量%であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のシクロカーボネート化合物の製造方法。

【請求項8】 エポキシド化合物を反応性溶媒の存在下、60～140℃、好ましくは80～120℃で、二酸化炭素と反応させることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のシクロカーボネート化合物の製造方法。

【請求項9】 シクロカーボネート化合物の製造が、1～10バール、好ましくは1～3バールの圧力下で行われることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のシクロカーボネート化合物の製造方法。

【請求項10】 触媒の使用量がエポキシド成分に対して、0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%、さらに好ましくは0.2～1重量%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のシクロカーボネート化合物の製造方法。

【請求項11】 1種以上の共触媒を使用し、その共触媒の使用量が、エポキシド成分に対して、0.05～5重量%、好ましくは0.1～2重量%、さらに好ましくは0.2～1重量%であることを特徴とする請求項1～4および10のいずれかに記載のシクロカーボネート化合物の製造方法。

【請求項12】 触媒として、アミン、アミジン、グアニジンおよびイミダゾールからなる群から選ばれる窒素含有化合物、ホスファン、ホスホラン、ならびに(R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11}) N^+X^- で表される第4級アンモニウム化合物の1種以上を単独でもしくは混合して使用することを特徴とする請求項10に記載のシクロカーボネート化合物の製造方法(ここで、 R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} は、アルキル基かベンジル基を表わし、これらは同一であっても異なっていてもよい。Xは塩素、臭素、ヨウ素、またはOHを表わす。)。

【請求項13】 共触媒として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハライド、水酸化物、アルコラート、および炭酸塩の少なくとも1種を単独もしくは混合して使用することを特徴とする請求項11に記載のシクロカーボネート化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエポキシド化合物と二酸化炭素とを、触媒および反応性溶媒の存在下で反応させてシクロカーボネート化合物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シクロカーボネートがエポキシドと二酸化炭素との反応によって得られることは周知である。

G. R o k i c k i 等 (Monatsheft fuer Chemie 115 (1984年) 205-214頁) はアルカリ金属を相間移動触媒とし、エポキシドと二酸化炭素とを反応させてシクロカーボネートを得ることを開示している。しかしながら、この方法で高収量を達成するためには、反応の初期圧力を40気圧で行う必要があることが知られている。

【0003】G. R o k i c k i 等 (Makromol. Chem.

10 186(1985年) 331-337頁) は、2, 2-ビス(4-(2, 3-エポキシプロポキシフェニル)-プロパンまたはエポキシ樹脂エピコート(Epicote)828(登録商標)と二酸化炭素からジシクロカーボネートを製造する方法を開示しているが、この方法も、高压を必要とするものである。

【0004】ドイツ特許公報DE-0S 26 11

087によれば、プロトン物質(例えばアルコール)または窒素含有塩基を触媒として、圧力1～98バールで、アルキレンオキシドと二酸化炭素から環状アルキレンカーボネートが製造されるが、この方法で実用的な収量を得るためにには、二酸化炭素の圧力を10バール以上に維持しなければならない。

【0005】また、アルキレンカーボネートは、アルキレンオキシドと二酸化炭素から、アルコールとホスファン化合物の存在下、高压下で製造することができる(PCTWO 84/03, 701)。

【0006】ドイツ特許公報DE-35 29 263

A1によれば、1種以上の触媒の存在下で、不活性溶媒の存在下もしくは不存在下で、温度40～180℃で、常圧もしくは若干の加圧下で、エポキシドと二酸化炭素からシクロカーボネートが製造されるが、この方法は反応速度が遅く、実際の製造には12～24時間の反応時間を必要とする。

【0007】ドイツ特許公報DE-36 00 602

A1によれば、アルカリ金属ヨウ化物とポリオールとエーテルもしくはポリエーテルとの存在下で、不活性溶媒の存在下もしくは不存在下で、温度40～180℃で、常圧もしくは若干の加圧下で、エポキシドと二酸化炭素からシクロカーボネートが製造されるが、この方法で実用的な収量を得るためにには、120～140℃で、12～24時間の反応時間を必要とする。

【発明が解決しようとする課題】

【0008】かかる技術の現状においては、エポキシドと二酸化炭素からシクロカーボネートを高収率で合成するためには、技術的に、高圧高温という経費のかかる手段を探る必要があった。また、従来の方法のほとんどの場合、反応時間も長時間を要することとなる。そして、このような反応条件下では、原料であるエポキシドの望ましくない副反応(例えば重合反応)が起こり易いといふ不都合があった。

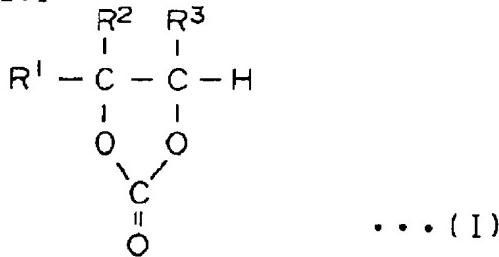
【0009】本発明の目的は、短い反応時間、低い反応温度、常圧に近い反応圧力の条件下で製造でき、高収率が得られるようにしたシクロカーボネート化合物の製造方法を提供することにある。

【0010】

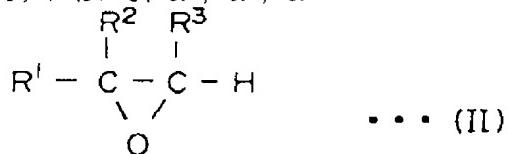
【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のシクロカーボネートの製造方法は、エポキシド化合物と二酸化炭素とを、反応性溶媒および一種以上の触媒の存在下、常圧もしくは若干の加圧下、昇温下で反応させて、下記一般式(I)で表されるシクロカーボネート化合物を得るものである。

【0011】

【化9】

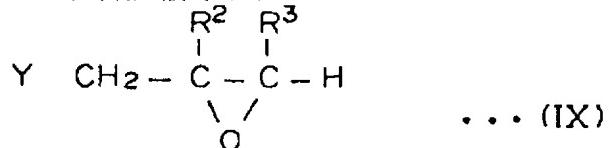


【0012】一般式(I)において、 R^1 , R^2 , R^3



【0016】(一般式(II)において、 R^1 , R^2 , R^3 は、上記一般式(I)における R^1 , R^2 , R^3 とそれと同様の基を表す。) ※

【0017】また、本発明において、下記一般式(IX)※



【0019】(一般式(IX)において、 R^2 , R^3 は、それぞれ、水素原子、もしくは置換されているかまたは置換されていない飽和または不飽和の脂肪族、脂環式、芳香族、または芳香脂肪族の炭化水素残基、複素環残基、エーテル残基、またはエステル残基のいずれかであつて、炭素数20以下の基を表す。 R^2 , R^3 は互いに同一であつてもよいし、異なっていてもよい。Yはハロゲン原子、またはOH基を示す。) 例えは、エピクロルヒド

*³は、それぞれ、水素原子、もしくは置換されているかまたは置換されていない飽和または不飽和の脂肪族、脂環式、芳香族、または芳香脂肪族の炭化水素基、複素環基、エーテル残基、またはエステル残基のいずれかであつて、炭素数20以下の基を表す。 R^1 , R^2 , R^3 は互いに同一であつてもよいし、異なっていてもよい。)

【0013】

【作用】本発明の方法によれば、反応を従来よりも低温下で、また常圧もしくは若干の加圧下で行うことができ、比較的短時間で高収量を得ることができるので、温度に敏感な化合物や立体障害化合物でも副反応を起こすことなく、シクロカーボネートに変換することができる。

【0014】本発明においては、下記一般式(II)で表わされるエポキシドが原料物質として使用される。その例示化合物としては、ブタン-1, 2-オキシド、デカシ-1, 2-オキシド、エポキシスチレン、2, 2-ジメチル-1-メトキシエチレンオキシド等が挙げられる。

【0015】

【化10】

20

【0018】

【化11】

30

【0018】

【化11】

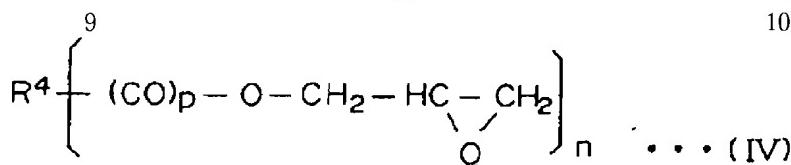
40

リン、2, 3-エポキシプロパノール等が出発物質として挙げられる。

【0020】さらにまた、下記一般式(IV)で表わされるグリシジルエーテルも本発明のエポキシド化合物として使用される。

【0021】

【化12】



【0022】(一般式(IV)において、 R^4 は、水素原子、もしくは1価、2価、3価あるいは4価の飽和または不飽和の脂環式、芳香族、または芳香脂肪族の炭化水素残基、複素環残基、エーテル残基、またはエステル残基のいずれかであって、炭素数20以下の基を表す。nは、1, 2, 3, 4のいずれかであり、pは0である。) 例示化合物としては、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ブタン-1, 4-ジオールグリシジルエーテル、ビスフェノールAグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアネート等が挙げられる。

【0023】特に好ましいエポキシド化合物は、飽和または不飽和のカルボン酸のグリシジルエステルであり、それは上記一般式(IV)でp=1としたものである。例示化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルヴァーサテート、グリシジルマレート、グリシジルイタコネート等が挙げられる。

【0024】本発明においては、通常の市販エポキシ樹脂もまた原料物質のエポキシド化合物として使用することができる。例示物質としては、エポタフ(Epotuf) E P 301 (登録商標、スイス ライヒホールド(Reichold)社製)、D E R 332 E, D E R 732, D E R 736

(登録商標、米国 ダウ ケミカル(Dow chemicals)社製)、ベッコポックス(Beckopox) E P 138 (登録商標、ドイツ ヘキスト(Hoechst)社製)、エピクロン(Epiclon) 725 (登録商標、日本 大日本インキ化学工業株式会社製)、エピコート(Epicote) 828 (登録商標、オランダ シェル(Shell)社製)等が挙げられる。

【0025】本発明においては、エポキシノボラック樹脂もまた原料物質のエポキシド化合物として使用することができる。例示物質としては、D E N 431, D E R 438 (登録商標、米国 ダウ ケミカル(Dow chemica ls)社製)、グリロニット(Grilonit) E S 103 (登録商標、スイス エムスーケミー(EMS-Chemie)社製)、エピクロン(Epiclon) N-665, エピクロン(Epiclon) N-730 (登録商標、日本 大日本インキ化学工業株式会社製)等が挙げられる。

【0026】本発明においては、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレート等と、他の共重合性モノマー(例えば、スチレン、アクリル酸およびメタクリル酸化合物)との共重合体もまた原料物質のエポキシド化合物として使用することができる。例示物質として

は、ファインデック(Finedec) A-224S (登録商標、日本大日本インキ化学工業株式会社製)等が挙げられる。

【0027】本発明の方法は、反応性溶媒の存在下で行われる。反応性溶媒としてはエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートのような短鎖シクロカーボネートが好ましいが、これらのシクロカーボネートの混合物もまた好ましく使用される。反応性溶媒の使用量は、エポキシド成分に対して、5~500重量%、好ましくは40~140重量%である。

【0028】本発明において、反応性溶媒のほかに、反応には関与しないが反応を有利に進行させる他の溶媒を追加して使用してもよい。このような不活性溶媒の例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチルグリコールアセテート、ジオキサン、メチルジグリコール、クロロベンゼン、キシレン、ヘプタン等が挙げられる。

【0029】本発明の方法は常圧下で行われるのが一般的であるが、二酸化炭素の圧力で1~10バール、好ましくは1~5バール程度に若干加圧することは非常に効果的である。

【0030】本発明の方法は反応温度60~140°C、好ましくは80~120°Cで行われる。反応の進行はエポキシド基あるいはシクロカーボネート基の量を滴定することにより監視される。

【0031】本発明において、エポキシドをシクロカーボネートへ変換する際に用いられる触媒は次の通りである。

(1) アミン 代表例 1, 4-ジアザビシクロ-[2, 2, 2]-オクタン(DABCO)、N, N-ジエチルメチルアミン、(2) アミジン 代表例 1, 5-ジアザビシクロ-[4, 3, 0]ノン-5-エン(DBN)、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン(DBU)、(3) グアニジン 代表例 1, 1, 3-テトラメチルグアニジン、(4) イミダゾール 代表例 2-エチル-4-メチルイミダゾール、(5) ホスファン 代表例 トリフェニルホスファン、(6) ホスホラン 代表例 2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルペニドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン(BEMP)、(7) (R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11}) $\text{N}^+ \text{X}^-$ で表される第4級アンモニウム化合物(R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} は同じでも異なっていてもよく、それぞれアルキル基またはベンジル基を表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素、またはOHを表わす。) 代表例 ベンジルトリエチルアンモニウム

塩化物、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物、ベンジルトリメチルアンモニウム臭化物、テトラメチルアンモニウム塩化物。

【0032】これらの触媒は単独で使用してもよく、混合物で使用してもよい。触媒の使用量は、エポキシド成分に対して、0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%、更に好ましくは0.2～1重量%である。

【0033】また触媒の作用は、1種以上の共触媒によってさらに向上する。共触媒としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物、水酸化物、アルコラート、および炭酸塩等が使用される。例えば、リチウム、ナトリウム、およびカリウムのヨウ化物、塩化物、および炭酸塩、ならびにこれらの混合物等が挙げられる。共触媒の使用量は、エポキシド成分に対して、0.05～5重量%、好ましくは0.1～2重量%、更に好ましくは0.2～1重量%である。

【0034】本発明の方法はエポキシド基が全て反応し尽くしてしまうまで行うこともできるが、反応時間や反応温度を調節してエポキシド基の一部を残存させ、エポキシド化合物とシクロカーボネート化合物とが特定比率で存在する混合物を得ることもできる。後者ではエポキシド化合物とシクロカーボネート化合物とが所望の比率で存在する製品が得られる。このように、反応条件は、得られる反応生成物を次の工程に好ましく供することができるよう、所望の条件に設定することができる。反応の終点は、エポキシド基またはシクロカーボネート基を滴定することによって決定することができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明の製造方法をより詳細に説明する。

(実施例1) フェニルグリシジルエーテル 50 g、プロピレンカーボネート 20 g、ベンジルトリエチルアンモニウム塩化物 0.4 g、およびK I 0.4 g の混合物を加熱し、二酸化炭素を導入しながら、100℃で、15時間反応させた。反応物中のエポキシド基含有率が0.3%以下になった後、室温に冷却し、析出したフェノキシメチルエチレンカーボネートを収集し、メタノールで再結晶した。融点：102℃

収量：44 g (理論収量の約69%)

赤外スペクトル (KBr) : 1806 cm⁻¹ (シクロカーボネートのC=O伸長振動に帰属)

質量スペクトル : m/e 194, 107, 94, 77

【0036】(実施例2) フェニルグリシジルエーテル 52.4 g、プロピレンカーボネート 66.0 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (DABCO) 0.4 g、およびK I 0.5 g の混合物を、二酸化炭素を導入しながら、120℃に加熱した。7時間後、エポキシド基の変換率は約96%であり、反応は終了した。反応生成物は実施例1と同様に処理した。

収量：49.1% (理論収量の72.3%)

【0037】(比較例1) (DE-35 29 263 A1に基づく比較例)

フェニルグリシジルエーテル 52.2 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (DABCO) 0.4 g、およびK I 0.5 g の混合物を、二酸化炭素を導入しながら、120℃に加熱した。7時間後、エポキシド基の変換率は約75%であった。反応生成物は実施例1と同様に処理した。

10 収量：33.4 g (理論収量の49.5%)

【0038】(実施例3) フェニルグリシジルエーテル 51.6 g、プロピレンカーボネート 59.6 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (DABCO) 0.4 g、およびK I 0.5 g の混合物を、二酸化炭素を導入しながら、100℃に加熱した。8時間後、エポキシド基の変換率は約85%であった。反応生成物は実施例1と同様に処理した。

収量：50.1 g (理論収量の75.1%)

【0039】(比較例2) (DE-35 29 263 A1に基づく比較例)

フェニルグリシジルエーテル 52.2 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (DABCO) 0.4 g、およびK I 0.5 g の混合物を、二酸化炭素を導入しながら、100℃に加熱した。7時間後、エポキシド基の変換率は約55%であった。反応生成物は実施例1と同様に処理した。

収量：27.6 g (理論収量の40.9%)

【0040】(実施例4) エポキシスチレン 40 g、プロピレンカーボネート 70 g、ジアザビシクロ-[5,4,0]-ウンデカ-7-エン (DBU) 0.

30 5 g、およびK I 0.4 g の混合物を100℃に加熱し、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.3%以下になる迄(19時間)反応させた。ろ別後、プロピレンカーボネートを真空中で留去した残渣(粗生成物)を真空蒸留してフェニルエチレンカーボネートを得た。

沸点：95℃ (圧力条件：0.003ミリバール)

無色液体の収量：35 g (理論収量の63.3%)

赤外スペクトル (KBr) : 1798 cm⁻¹ (シクロカーボネートのC=O伸長振動に帰属)

40 質量スペクトル : m/e 164, 91, 90, 77

【0041】(実施例5) エポキシスチレン 27.7 g、エチレンカーボネート 41.8 g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.3 g、およびK I 0.3 g の混合物を100℃に加熱し、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.4%以下になる迄(18時間)反応させた。反応生成物は実施例4と同様に処理した。

50 収量：22.2 g (理論収量の約58%)

【0042】(実施例6) グリジルメタクリレート 142 g、プロピレンカーボネート 59 g、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物の40%メタノール溶液 2.8 g、K I 1.3 g、およびヒドロキノンモノメチルエーテル 1.1 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、75℃に加熱した。15時間後、反応物中のエポキシド基含有率は0.1%以下であった。ろ別後、プロピレンカーボネートを真空下で留去し、残渣として得られた粗生成物を真空蒸留した。グリセリルシクロカーボネートメタクリレートが無色液体として留出した。

沸点：132～135℃(圧力条件：0.001ミリバール)

収量：167.6 g(理論収量の約90.1%)
赤外スペクトル(NaCl)：1801 cm⁻¹(シクロカーボネートのC=O伸長振動に帰属)

質量スペクトル：m/e 186, 69, 41

【0043】(実施例7) グリジルメタクリレート 142 g、エチレンカーボネート 32 g、プロピレンカーボネート 35 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタン(DABCO) 0.7 g、LiI 0.5 g、およびヒドロキノンモノメチルエーテル 1.1 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、75℃に加熱した。16時間後、反応物中のエポキシド基含有率は0.1%以下であった。反応生成物は実施例6と同様に処理した。

収量：166.8 g(理論収量の約89.7%)

【0044】(実施例8) 2-エチルヘキシリグリジルエーテル 30 g、プロピレンカーボネート 40 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタン(DABCO) 0.2 g、およびK I 0.4 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、100℃に加熱した。14時間後、反応物のエポキシド基含有率は0.5%であった。プロピレンカーボネートを真空下で留去し、残渣として得られた粗生成物を真空蒸留した。2-エチルヘキシリオキシメチルエチレンカーボネートが無色液体として留出した。

沸点：102℃(圧力条件：0.003ミリバール)

収量：32.7 g(理論収量の88.3%)

【0045】(実施例9) 2-エチルヘキシリグリジルエーテル 22.0 g、プロピレンカーボネート 26.5 g、および2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチルパーキドロー-1,3,2-ジアザホスホリン(BEMP) 0.2 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.5%以下になる迄(20時間)100℃に加熱した。反応生成物は実施例8と同様に処理した。

収量：23.7 g(理論収量の約87.3%)

【0046】(実施例10) アリルグリジルエーテル 50

30 g、プロピレンカーボネート 40.7 g、およびN,N-ジエチルメチルアミン 0.3 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.7%以下になる迄(約15時間)100℃に加熱した後、反応生成物を真空蒸留した。アリルオキシメチルエチレンカーボネートが70～73℃(0.005ミリバール)で無色液体として留出した。

収量：35.2 g(理論収量の約86%)

【0047】(実施例11) カージュラ(Cardura) E 10 (登録商標、シェル(Shell)社製、ヴァーサト酸(Versatic acid)のグリジルエステル、エポキシ基含有率6.4%) 54 g、プロピレンカーボネート 62 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタン(DABCO) 0.3 g、および炭酸カリウム 0.5 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.4%以下になる迄(15時間)100℃に加熱した。固体分をろ別した後、プロピレンカーボネートを真空留去した。グリセリルシクロカーカーボネートヴァーサテートが黄色の粘稠な液体として残留した。

収量：59.2 g(理論収量の約91.5%)
赤外スペクトル(NaCl)：1801 cm⁻¹(シクロカーボネートのC=O伸長振動に帰属)

【0048】(実施例12) カージュラ(Cardura) E 10 (登録商標、シェル(Shell)社製、ヴァーサト酸(Versatic acid)のグリジルエステル、エポキシ基含有率6.4%) 45 g、プロピレンカーボネート 56 g、トリフェニルホスファン 0.5 g、およびK I 0.7 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら100℃に加熱した。15時間後、反応物中のエポキシド基含有率が0.2%以下になった。反応生成物は実施例11と同様に処理した。

収量：48.7 g(理論収量の約92.0%)

【0049】(実施例13) カージュラ(Cardura) E 10 (登録商標、シェル(Shell)社製、ヴァーサト酸(Versatic acid)のグリジルエステル、エポキシ基含有率6.4%) 42 g、プロピレンカーボネート 54 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタン(DABCO) 0.3 g、およびK I 0.5 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、100℃に加熱した。15時間後、反応物中のエポキシド基含有率が0.1%以下になった。反応生成物は実施例11と同様に処理した。

収量：47.1 g(理論収量の約94.2%)

【0050】(実施例14) カージュラ(Cardura) E 10 (登録商標、シェル(Shell)社製、ヴァーサト酸(Versatic acid)のグリジルエステル、エポキシ基含有率6.4%) 35 g、プロピレンカーボネート 36.1 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタン(DABCO) 0.3 g、およびNaI 0.3 gの混

合物を、二酸化炭素を導入しながら、80℃に加熱した。11時間後、反応物中のエポキシド基含有率が0.9%になった。反応生成物は実施例11と同様に処理した。

収量：38.8g（理論収量の約94.3%）

【0051】（実施例15）カージュラ(Cardura)E 10（登録商標、シェル(Shell)社製、ヴァーサト酸(Versatic acid)のグリジルエステル、エポキシド基含有率6.4%）26g、プロピレンカーボネート5.2g、トリフェニルホスファン0.4g、およびNaBr 0.4gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、120℃に加熱した。16時間後、反応物中のエポキシド基含有率が0.9%になった。反応生成物は実施例11と同様に処理した。

収量：31.0g（理論収量の約95.8%）

【0052】（実施例16）1,2-エポキシデカン26g、プロピレンカーボネート11g、ベンジルトリメチルアンモニウム塩化物0.2g、およびKI 0.2gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.8%以下になる迄（20時間）100℃に加熱した。反応生成物を真空蒸留した。1,2-デカンカーボネートが105℃（0.002ミリバール）で無色液体として留出した。

収量：14g（理論収量の約42%）

【0053】（実施例17）エチル-3-フェニルグリシデート5.2g、プロピレンカーボネート10.6g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタン(DABCO)0.1g、およびLiI 0.1gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.3%以下になる迄（16時間）100℃に加熱した。反応生成物を真空蒸留した。3-フェニル-1,2-カーボネートプロピオン酸エカルエステルが142～145℃（0.01ミリバール）で無色液体として留出した。

収量：1.7g（理論収量の約27%）

【0054】（実施例18）エポタフ(Epotuf)EP139（登録商標、スイスライヒホールド(Reichold)社製、ビスフェノールAのジグリジルエーテル、エポキシド基含有率8.8%）31.1g、エチレンカーボネート42.3g、N,N-ジエチルメチルアミン0.3gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、120℃に加熱した。14時間後、反応物中のエポキシド基含有率が0.1%以下になった。30～40℃に冷却した後、ガラスフィルターでエチレンカーボネートをろ別した。ビスフェノールAのビスグリセリルシクロカーボネートエーテルの粗生成物が得られ、次いでこの粗生成物をエタノールで洗浄し、1,2-ジクロロエタンで再結晶した。

収量：31.7g（理論収量の約81%）

融点：178～180℃

(9)

特開平5-202022

16

赤外スペクトル(KBr)：1795cm⁻¹（シクロカーボネートのC=O伸長振動に帰属）

¹H-NMR(アセトン)：(ppm) 7.2(d); 6.9(d); 5.2(quint); 4.7(m); 4.5(m); 4.3(m); 1.6(s)
¹³C-NMR(アセトン)：(ppm) 157.4(s); 155.6(s); 144.9(s); 128.7(s); 115.2(s); 75.8(s); 68.7(s); 66.9(s); 42.4(s); 31.5(s)

【0055】（実施例19）エポタフ(Epotuf)EP139（登録商標、スイスライヒホールド(Reichold)社

10 製、ビスフェノールAのジグリジルエーテル、エポキシド基含有率8.8%）30.6g、エチレンカーボネート33.7g、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン0.3g、LiI 0.3gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、100℃に加熱した。13時間後、反応物中のエポキシド基含有率は0.4%になった。反応生成物は実施例18と同様に処理した。

収量：29.3g（理論収量の約76%）

融点：179℃

【0056】（実施例20）デナコールEX-920

20 （登録商標、長瀬ケミカルス社製、ポリプロピレングリコールジグリジルエーテル）18.3g、エチレンカーボネート26.4g、ジアザビシクロ-[5,4,0]-ウンデカ-7-エン(DBU) 0.3g、KI 0.4gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、100℃に加熱した。12時間後、反応物中のエポキシド基含有率は0.3%になった。エチレンカーボネートを真空中で留去した。ポリプロピレングリコールジグリセリルシクロカーボネートエーテルが黄色味がかった粘稠な液体として残留した。

30 収量：25.5g（理論収量の93.2%）

【0057】（実施例21）デナコールEX-861（登録商標、長瀬ケミカルス社製、ポリエチレングリコールジグリジルエーテル）21.8g、プロピレンカーボネート30.5g、N,N-ジエチルメチルアミン0.2gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.2%以下になる迄（約13時間）110℃に加熱した。ポリエチレングリコールジグリセリルシクロカーボネートエーテルが黄色味がかった粘稠な液体として得られた。

40 収量：22.9g（理論収量の約91.7%）

【0058】（実施例22）2,2-ジメチル-1-メトキシエチレンオキシド20.5g、エチレンカーボネート42.3g、ベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物の40%メタノール溶液2.5g、KI 0.5gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、100℃に加熱した。14時間後、反応物中のエポキシド基含有率は0.4%になった。次いで反応生成物を真空蒸留した。2,2-ジメチル-1-メトキシエチレンカーボネートが78～80℃（0.03ミリバール）で無色液体として留出した。

収量：16.4 g（理論収量の約55.9%）

質量スペクトル：m/e 131, 87, 43

【0059】（実施例23）エピクロン(Epiclon)725（登録商標、大日本インキ化学工業株式会社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、エポキシド基含有率11.4%）28.2 g、プロピレンカーボネット29.9 g、ジエチルメチルアミン0.2 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、110℃に加熱した。14時間後、反応物中のエポキシド基含有率が0.1%以下になった。次いでプロピレンカーボネットを真空中で留去した。トリメチロールプロパントリグリセリルシクロカーボネットエーテルが黄色味がかった高粘稠液体として残留した。

収量：36.1 g（理論収量の89.1%）

赤外スペクトル（KBr）：1790 cm⁻¹（シクロカーボネットのC=O伸長振動に帰属）

¹H-NMR（アセトン）：(ppm) 5.0(quint); 4.6(m); 4.4(m); 3.8(m); 3.3(m); 1.4(quart); 0.8(t)
¹³C-NMR（アセトン）：(ppm) 155.7(s); 76.3(s); 72.1(s); 71.4(s); 67.0(s); 44.2(s); 23.5(s); 7.9(s)

【0060】（実施例24）エピクロン(Epiclon)725（登録商標、大日本インキ化学工業株式会社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、エポキシド基含有率11.4%）43.9 g、プロピレンカーボネット43.4 g、トリエチルベンジルアソニウムクロライド0.4 g、K I 0.4 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら110℃に加熱したところ、18時間後、反応物中のエポキシド基含有率が0.1%以下になった。反応生成物は実施例23と同様に処理した。

収量：57.1 g（理論収量の約90.5%）

【0061】（実施例25）エピクロン(Epiclon)725（登録商標、大日本インキ化学工業株式会社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、エポキシド基含有率11.4%）32.3 g、プロピレンカーボネット31.5 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタン(DABCO) 0.3 g、ナトリウムメトキシド0.3 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.2%以下になる迄（約16時間）100℃に加熱した。反応生成物は実施例23と同様に処理した。

収量：33.8 g（理論収量の約91.3%）

【0062】（実施例26）トリグリシジルイソシアヌレート27.1 g、プロピレンカーボネット32.5 g、N,N-ジエチルメチルアミン0.2 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.2%以下になる迄（約16時間）110℃に加熱した。生成したトリグリセリルシクロカーボ

ネットイソシアヌレートをろ別して除去した後、アセトンで洗浄した。得られた化合物は、白色の結晶性物質で、溶融することなく、約215℃で分解した。

収量：36.9 g（理論収量の約94.3%）

【0063】（実施例27）エポタフ(Epotuf)004（登録商標、ビスフェノールA樹脂、スイス ライヒホールド(Reichold)社製、エポキシド基含有率 1.8%）33.9 g、プロピレンカーボネット 39.1 g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.3 g、K I 0.3 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、120℃に加熱した。12時間後、反応物中のエポキシド基含有率は0.1%になった。プロピレンカーボネットを真空中で留去した。

収量：34.9 g（理論収量の約98.1%）

【0064】（実施例28）ファインジックA-224S（登録商標、大日本インキ化学工業株式会社製、グリシジルメタクリレート-アクリレート樹脂、エポキシド基含有率 2.6%）24.5 g、プロピレンカーボネット 38.6 g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.3 g、NaI 0.3 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.3%以下になる迄（約15時間）120℃に加熱した。プロピレンカーボネットを真空中で留去した。

収量：25.6 g（理論収量の96.8%）

【0065】（実施例29）固体分に対するエポキシド基含有率が8.9%のエポキシアクリレート樹脂（モノマー組成：グリシジルメタクリレート 30モル%、アクリロニトリル 10モル%、スチレン 20モル%、ステアリルメタクリレート 30モル%、メチルメタクリレート 10モル%、のモノマーをVAZ088（登録商標）1重量%の存在下に重合して得られたもの、エチレングリコールジメチルエーテルの60%溶液の形で使用される。）31.4 g、エチレンカーボネット

39.4 g、N,N-ジエチルメチルアミン 0.3 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、反応物中のエポキシド基含有率が0.2%以下になる迄（14時間）120℃に加熱した。エチレンカーボネットを真空中で留去し、残留物にブチルアセテートを加え、シクロカーボネットアクリレート樹脂の60%溶液を得た

。収量：32.7 g（理論収量の97.3%）

【0066】（実施例30）エピクロン(Epiclon)N-730（登録商標、大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシノヴォラック樹脂、エポキシド基含有率9.2%、エポキシド当量 170~190）23.5 g、プロピレンカーボネット 29.4 g、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタン(DABCO) 0.2 g、LiI 0.2 gの混合物を、二酸化炭素を導入しながら、110℃に加熱した。14時間後、反応物中のエポキシド基含有率は0.3%以下になった。プロピレンカーボネットを真空中で留去した。

19

20

収量：28.4 g（理論収量の97.6%）

【0067】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のシクロカーボネートの製造方法は、エポキシド化合物と二酸化炭素とを、反応性溶媒および一種以上の触媒の存在下、常圧もしくは若干の加圧下、昇温下で反応させるものであ*

*る。したがって、比較的低温下で、また常圧もしくは若干の加圧下で反応を行って、比較的短時間で高収量を得ることができる。よって、温度に敏感な化合物や立体障害化合物でも副反応を起こすことなく、シクロカーボネートに変換することができるという利点を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 アトゥアー・ラホビクツ

ドイツ連邦共和国・D-1000・ベルリン
30・クワビレストラッセ・6